

- 1 -

Farbige Lasermarkierung

Gegenstand der Erfindung ist die farbige Lasermarkierung und Laserbeschriftung von Kunststoffen, die auf einer Verschweißung eines polymerhaltigen Beschriftungsmediums mit der Kunststoffoberfläche beruht.

5

Mit Hilfe von Laserstrahlen verschiedener Wellenlänge ist es möglich, Materialien und Produktionsgüter permanent zu markieren und zu beschriften.

10

Die Markierung und Beschriftung erfolgen durch die Einwirkung der Laserenergie

1. auf das Material selbst (intrinsische Reaktion) oder
2. auf ein Beschriftungsmedium, welches von außen auf das zu beschriftende Material übertragen wird.

15

20

So reagieren bei Markierungsmethode 1) beispielsweise Metalle auf Laserbestrahlung mit verschiedenen Anlassfarben, Hölzer werden an den bestrahlten Stellen dunkel (Verkohlung) und Kunststoffe wie PVC zeigen je nach Kunststoffeinfärbung helle oder dunkle Verfärbungen (Aufschäumung, Karbonisierung).

25

Vielfach verstärkt bzw. initiiert werden diese Effekte in Kunststoffen durch die Zugabe von lasersensitiven Pigmenten. Die Nachteile bestehen in der Regel darin, dass nur die "Farben" weiß und schwarz bzw. verschiedene Grau- und Bleichstufen erzielt werden können, und dass dem gesamten Kunststoffmaterial im Masterbatch die lasersensitiven Pigmente zugesetzt werden müssen.

30

Trifft bei Markierungsmethode 2) ein Laserstrahl geeigneter Energie und Wellenlänge (z. B. IR-Laser) auf ein Beschriftungsmedium und befindet sich dieses in Kontakt mit dem zu beschriftenden Material, wird das Beschriftungsmedium auf das Material übertragen und dort fixiert. Auf diesem Weg ist eine farbige und schwarz/weiß-Beschriftung bzw.

35

Markierung möglich. Die hierbei tatsächlich zur Beschriftung benötigte

- 2 -

Menge an Laserpigment ist wesentlich geringer als z. B. beim Masterbatchzusatz (Beschriftungsmethode 1).

Dem Fachmann allgemein bekannt sind dabei Beschriftungsmedien aus Glasfritten bzw. Glasfritten-Precursoren mit Laserenergieabsorber, die - je nach gewünschter Farbe - mit anorganischen und organischen Pigmenten, organometallischen Stoffen oder Metallpulvern versetzt werden. Derartige Verfahren werden z. B. beschrieben in der WO 99/16625, US 6,238,847, und WO 99/25562.

Nach Aufbringen dieser Mischungen direkt auf das zu beschriftende Medium, z. B. durch Aufsprühen, Aufpinseln, Aufstreuen, elektrostatische Aufladung, etc. oder auf Trägersubstrate wie Tapes, Folien wird mit der erforderlichen Laserenergie/-dichte (cw-Laser (cw = continuous wave), 1-30 W bzw. 100 W/cm^2 - 5 MW/cm^2) bestrahlt und markiert. Auf diese Weise können Glas, Keramik, Metall, Stein, Kunststoffe und Komposite beschriftet werden.

In den deutschen Offenlegungsschriften DE 10136479 A1 und DE 19942316 A1 werden speziell für die farbige Lasermarkierung und -beschriftung von Kunststoffen lasersensitive Mischungen aus Glaspigmenten und Kunststoffgranulaten beschrieben.

Den aus dem Stand der Technik bekannten farbigen Kunststoffmarkierungen ist jedoch gemein, dass sie nach dem Laserbeschriftungsprozess noch überschüssiges, nicht fixiertes Farbmittel auf der Kunststoffoberfläche aufweisen, was oftmals zu verschmierten, unscharfen Markierungen/Beschriftungen (Schmauchspuren) führt, die auch noch später ausbluten oder ausblühen bzw. abblättern können.

Dies macht zeitraubende und kostenverursachende Nachreinigungs- und Trocknungsschritte erforderlich, was insbesondere für einen inline-Produktionsprozess mit der Produktbeschriftung als letzten Prozessschritt unerwünscht bzw. inakzeptabel ist. Des weiteren bläst die farbige Markierung oder Beschriftung bei Gebrauch, unter den entsprechenden Umwelteinflüssen, usw., aus.

- 3 -

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher ein Verfahren zu finden, welches unter Einwirkung von Laserlicht zu einer absolut farbechten, permanenten und abriebfesten Lasermarkierung und -beschriftung von Kunststoffen führt.

- 5 Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass man Kunststoffe farbig beschriften kann, wenn ein polymerhaltiges Beschriftungsmedium mit der Kunststoffoberfläche unter Einwirkung von Laserlicht verschweißt wird. Der zu beschriftende Kunststoff selbst muss dabei keine laserlichtabsorbierenden Substanzen enthalten. Die technische Lösung besteht darin,
10 den Energieabsorber in definierter Weise vom eigentlichen farbgebenden Beschriftungsmedium zu trennen.

- 15 Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur permanenten und abriebfesten farbigen Beschriftung oder Markierung von Kunststoffen, welches sich dadurch auszeichnet, dass man ein Schichtsystem verwendet, welches aus zwei übereinanderliegenden, mit einer Trägerfolie getrennte Schichten besteht, wobei die erste Schicht aus einem Kunststoff besteht, der einen Energieabsorber intrinsisch oder als Schicht enthält und
20 die zweite, auf eine Trägerfolie aufgebrachte Schicht als Beschriftungsmedium dient und ein Farbmittel und eine Polymerkomponente enthält, wobei die Polymerkomponente unter Einwirkung von Laserlicht bei der Beschriftung/-Markierung mit der Kunststoffoberfläche verschweißt wird.

- 25 Unter farbiger Lasermarkierung und -beschriftung wird die Markierung und Beschriftung eines Kunststoffs unter Anwendung aller bunten und unbunten Farben einschließlich schwarz, weiß und aller Grautöne verstanden.

- 30 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden

- jegliches Verschmieren und/ oder späteres Ausbluten/Ausblühen/Abblättern der Farbmittel verhindert,
- unerwünschte Reinigungsschritte nach dem eigentlichen
35 Markierungs- und Beschriftungsprozess eingespart,

- 4 -

- die Farbechtheit der Markierung und Beschriftung im späteren Gebrauch garantiert,
- die Verwendung sämtlicher organischer und anorganischer Farbmittel möglich.

5 Im Vergleich zum Stand der Technik wird in der vorliegenden Erfindung die Laserenergie nicht zur Sublimation der Farbmittel oder dem Schmelzen von Glaspigmenten verwendet, sondern zum Verschweißen der Polymerkomponente im Beschriftungsmedium mit der Kunststoff-
10 oberfläche genutzt. Die farbechte Markierung und Beschriftung wird dadurch erreicht, dass man ein polymerhaltiges Beschriftungsmedium homogen erwärmt und gleichzeitig eine lokale thermische Überhitzung vermeidet.

15 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Polymerkomponente im Beschriftungsmedium mittels Laserenergie erweicht bzw. aufgeschmolzen. Die Polymerkomponente löst sich gemeinsam mit den Farbmitteln vom Beschriftungsmedium und wird dann mit der Kunststoffoberfläche dauerhaft verschweißt.

20 Als besonders geeignet haben sich dabei insbesondere Schichtsysteme erwiesen, wie sie in den Abbildungen 1-4 dargestellt sind. Abbildung 1 zeigt eine Kunststoffschicht bestehend aus Laserlicht-durchlässigen und -beständigen Trägerschichten (1') und (1''), die eine lasersensitive
25 Energieabsorberschicht (2) als Zwischenschicht aufweisen. Die Schichten (1'), (1'') und (2) sind als Einheit miteinander verbunden. Auf dieses Trägerschichtsystem wird als Schicht das Polymer-haltige Beschriftungsmedium (3), z. B. in Form einer Paste (mit oder ohne Träger), aufgebracht. Die Trägerschicht (1'') und die Schicht (3) sind fest
30 miteinander verbunden, z. B. durch Verschweißen, Verkleben, Laminieren, etc.

Abbildung 2 zeigt als weitere Variante den Schichtaufbau aus Abbildung 1, jedoch ohne die Trägerschicht (1').

35

- 5 -

Abbildung 3 zeigt im Gegensatz zu den Abbildungen 1 und 2, dass das Beschriftungsmedium sich ebenfalls aus zwei Schichten (3', 3'') zusammensetzen kann, wobei die Polymerkomponente als Extraschicht (3') auf der Schicht (1'') aufgebracht sind und die Farbmittelschicht (3'') auf der Schicht (3') aufgebracht ist.

5

Abbildung 4 zeigt einen komprimierten Schichtaufbau mit einer bereits mit Energieabsorber dotierten Trägerschicht (4), die mit dem polymerhaltigen Beschriftungsmedium (3) beschichtet ist.

10

Die Schicht (3) mit dem Beschriftungsmedium wird auf den zu beschriftenden Kunststoff aufgelegt und mit dem notwendigen Anpressdruck oder geeigneten Kleber (permanent oder druck-/wärmeaktivierbar) in engen Kontakt mit den zu markierenden Bereichen gebracht. Die Beschriftung oder Markierung erfolgt dann mit einem geeigneten Laser, vorzugsweise im Strahlablenkungs- oder Maskenverfahren.

15

20

Als Materialien für die Trägerschichten (1', 1'') kommen alle Kunststoffe in Betracht, die im angegebenen Wellenlängenbereich für das Laserlicht idealerweise transparent und/oder transluzent sind und nicht durch die Wechselwirkung mit dem Laserlicht beschädigt oder zerstört werden. Sofern sich das Trägerschichtsystem (1) aus zwei oder mehr Schichten (1', 1'') zusammensetzt, können diese Schichten gleich oder verschieden sein.

25

Geeignete Kunststoffe sind vorzugsweise thermoplastische Kunststoffe. Insbesondere bestehen die Kunststoffe aus Polyestern, Polycarbonaten, Polyimiden, Polyacetalen, Polyethylen, Polypropylen, Polyamiden, Polyesterester, Polyetherester, Polyphenylenether, Polyacetal, Polybutylenterephthalat, Polymethylmethacrylat, Polyvinylacetal, Polyvinylchlorid, Polystyrol, Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS), Acrylnitril-Styrol-Acrylester (ASA), Polyethersulfone und Polyetherketone sowie deren Copolymeren und/oder Mischung.

30

35

Von den genannten Kunststoffen sind insbesondere bevorzugt Polyester, Polycarbonate und Polyimide.

- 6 -

Speziell für die Beschriftung und Markierung dreidimensionaler Kunststoffteile oder -oberflächen sind ungereckte amorphe Kunststoffträgerfilme aus Polyethylenterephthalat, Polyester und Polyamid geeignet.

- 5 Die Kunststoffträger werden vorzugsweise in Form von Folien, Streifen oder als Platten eingesetzt und besitzen vorzugsweise Schichtdicken von 2 - 100 μm . Die maximale Schichtdicke des Trägerschichtsystems (1) beträgt unabhängig davon, ob sie aus einer Trägerschicht oder aus mehreren Trägerschichten (1', 1'', usw.) besteht, 250 μm .
- 10 Das Trägerschichtsystem enthält einen Energieabsorber in Mengen von 0,01 – 20 Gew.%, vorzugsweise 0,05 – 15 Gew.%, insbesondere 0,1 – 10 Gew.%.
- 15 Der Energieabsorber kann dabei gleichmäßig in der Trägerschicht verteilt sein, wie in Abbildung 4 dargestellt, oder als Schicht auf (1'') aufgebracht werden (Abbildung 2) oder zwischen zwei oder mehr Kunststoffträger-
- 20 schichten (1', 1'') eingeschlossen sein (Abbildung 1). Im letzteren Fall wird der Energieabsorber in ein Bindemittel und/oder Kleber eingerührt und auf eine Kunststoffträgerschicht (1') aufgetragen, z. B. durch Pinseln, Sprühen, Drucken, Abrollen, Rakeln, und anschließend wird eine zweite Kunststoffträgerschicht, z. B. durch Kaschieren oder heiße Laminierung, aufgebracht.
- 25 Sofern sich die Absorberschicht auf Schicht (1'') oder zwischen zwei Schichten (1', 1'') befindet, hat sie eine Dicke von 50 nm – 100 μm , vorzugsweise von 100 nm – 50 μm und insbesondere von 150 nm – 10 μm .
- 30 Geeignete Bindemittel bzw. Kleber für die Energieabsorberschicht sind z. B. Cellulosenitrat, Celluloseacetat, hydrolisierte/acetalisierte Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Polyvinylbutyrale, Polyacrylate wie auch Copolymere aus Ethylen/Ethylenacrylat, Epoxidharze, Polyester, Polyisobutylen, Polyamide oder deren Gemische. Das Bindemittel bzw. der
- 35

- 7 -

Kleber ermöglichen einen homogenen Auftrag des Energieabsorbers auf das Kunststoffträgerschichtsystem (1).

Als Energieabsorber können alle Materialien verwendet werden, die im angegebenen Wellenlängenbereich die Laserlichtenergie ausreichend absorbieren und in Wärmeenergie umwandeln.

Die für die Markierung geeigneten Energieabsorber basieren vorzugsweise auf Kohlenstoff, Metalloxiden, wie z.B. $\text{Sn}(\text{Sb})\text{O}_2$, TiO_2 , Ruß, Anthracen, IR-absorbierenden Farbmitteln, wie z.B. Perylene/Rylene, Pentaerythrit, Kupferhydroxidphosphaten, Molybdändisulfiden, Antimon(III)oxid und Wismuthoxychlorid, plättchenförmigen, insbesondere transparenten oder semitransparenten, Substraten aus z. B. Schichtsilikaten, wie etwa synthetischer oder natürlicher Glimmer, Talkum, Kaolin, Glasplättchen, SiO_2 -Plättchen oder synthetischen trägerfreien Plättchen. Weiterhin kommen auch plättchenförmige Metalloxide, wie z. B. plättchenförmiges Eisenoxid, Aluminiumoxid, Titandioxid, Siliziumdioxid, LCP's (Liquid Crystal Polymers), holographische Pigmente, leitfähige Pigmente oder beschichtete Graphitplättchen in Betracht.

Als plättchenförmige Pigmente können auch Metallpulver eingesetzt werden, die unbeschichtet oder auch mit einer oder mehreren Metalloxidschichten bedeckt sein können; bevorzugt sind z. B. Al-, Cu-, Cr-, Fe-, Au-, Ag- und Stahlplättchen. Sollten korrosionsanfällige Metallplättchen wie z. B. Al-, Fe- oder Stahlplättchen unbeschichtet eingesetzt werden, werden sie vorzugsweise mit einer schützenden Polymerschicht überzogen.

Neben plättchenförmigen Substraten können auch kugelförmige Pigmente eingesetzt werden, z. B. aus Al, Cu, Cr, Fe, Au, Ag und/oder Fe.

Besonders bevorzugte Substrate sind mit ein oder mehreren Metalloxiden beschichtete Glimmerschuppen. Als Metalloxide werden dabei sowohl farblose hochbrechende Metalloxide, wie insbesondere Titandioxid, Antimon(III)oxid, Zinkoxid, Zinnoxid und/oder Zirkoniumdioxid verwendet als auch farbige Metalloxide, wie z. B. Chromoxid, Nickeloxid, Kupferoxid, Kobaltoxid und insbesondere Eisenoxid (Fe_2O_3 , Fe_3O_4). Insbesondere

- 8 -

bevorzugt wird als Energieabsorber Antimon(III)oxid allein oder in Kombination mit Zinnoxid verwendet.

Diese Substrate sind bekannt und größtenteils kommerziell erhältlich, z. B. unter der Marke Iridin® Lazerflair der Fa. Merck KGaA, und/oder können nach dem Fachmann bekannten Standardverfahren hergestellt werden. Pigmente auf der Basis transparenter oder semitransparenter plättchenförmiger Substrate werden z. B. beschrieben in den deutschen Patenten und Patentanmeldungen 14 67 468, 19 59 998, 20 09 566, 22 14 454, 22 15 191, 22 44 298, 23 13 331, 25 22 572, 31 37 808, 31 37 809, 31 51 343, 31 51 354, 31 51 355, 32 11 602, 32 35 017, 38 42 330, 44 41 223.

Beschichtete SiO₂-Plättchen sind z. B. bekannt aus der WO 93/08237 (nasschemische Beschichtung) und der DE-OS 196 14 637 (CVD-Verfahren).

Mehrschichtpigmente basierend auf Schichtsilikaten sind beispielsweise aus den deutschen Offenlegungsschriften DE 196 18 569, DE 196 38 708, DE 197 07 806 und DE 198 03 550 bekannt. Besonders geeignet sind Mehrschichtpigmente, die folgenden Aufbau besitzen:

Glimmer + TiO₂ + SiO₂ + TiO₂
Glimmer + TiO₂ + SiO₂ + TiO₂/Fe₂O₃
Glimmer + TiO₂ + SiO₂ + (Sn, Sb)O₂
SiO₂-Plättchen + TiO₂ + SiO₂ + TiO₂

Besonders bevorzugte laserlichtabsorbierende Substanzen sind Anthracen, Perylene/Rylene, wie z.B. Ter- bzw. Quarter-Rylentetra-carboxydiimide, Pentaerythrit, Kupferhydroxidphosphate, Molybdändisulfid, Antimon(III)oxid, Wismuthoxychlorid, Kohlenstoff, Antimon, Sn(Sb)O₂, TiO₂, Silikate, SiO₂-Plättchen, mit Metalloxiden beschichtete Glimmer und/oder SiO₂-Plättchen, leitfähige Pigmente, Sulfide, Phosphate, BiOCl, oder deren Gemische.

- 9 -

Der Energieabsorber kann auch ein Gemisch aus zwei oder mehr Komponenten sein.

Das Beschriftungsmedium kann als Paste oder als Schicht mit Träger auf das Trägersystem (Abbildungen 1 oder 4) aufgebracht werden. Das Beschriftungsmedium besteht im wesentlichen aus Bindemittel, Farbmitteln, Polymerkomponente und gegebenenfalls Additiven.

Für die Beschriftung kommen sowohl organische als auch anorganische Farbmittel in Frage. Geeignet sind alle dem Fachmann bekannten Farbmittel, die sich bei der Laserbestrahlung nicht zersetzen und photostabil sind. Bei dem Farbmittel kann es sich auch um ein Gemisch aus zwei oder mehr Substanzen handeln. Der Anteil an Farbmitteln im Beschriftungsmedium beträgt vorzugsweise 0,1-30 Gew.%, insbesondere 0,2-20 Gew.% und ganz besonders bevorzugt 0,5-10 Gew.% bezogen auf den Polymerkomponentenanteil.

Als Farbmittel kommen alle dem Fachmann bekannten organischen und anorganischen Farbstoffe und Pigmente in Frage. Insbesondere geeignet sind Azopigmente und -farbstoffe, wie z.B. Mono-, Diazopigmente und -farbstoffe, polycyclische Pigmente und Farbstoffe, wie z. B. Perinone, Perylene, Anthrachinone, Flavanthrone, Isoindolinone, Pyranthrone, Anthrapyrimidine, Chinacridone, Thioindigo, Dioxazine, Indanthronone, Diketo-Pyrrolo-Pyrrole, Chinophthalone, Metall-komplexierende Pigmente und Farbstoffe, wie z. B. Phthalocyanine, Azo-, Azomethin-, Dioxim-, Isoindolinon-Komplexe, Metallpigmente, Oxid- und Oxidhydroxidpigmente, Oxid-Mischphasenpigmente, Metallsalzpigmente, wie z. B. Chromat-, Chromate-Molybdat-Mischphasenpigmente, Carbonatpigmente, Sulfid- und Sulfid-Selenpigmente, Komplexsalzpigmente und Silikatpigmente.

Von den genannten Farbmitteln sind insbesondere bevorzugt Kupferphthalocyanine, Dioxazine, Anthrachinone, Monoazo- und Diazopigmente, Diketopyrrolopyrrol, polycyclische Pigmente, Anthrapyrimidine, Chinacridone, Chinophthalone, Perinone, Perylen, Acridine, Azofarbstoffe, Phthalocyanine, Xanthene, Phenazine, farbige Oxid- und Oxidhydroxidpigmente, Oxid-Mischphasenpigmente, Sulfid- und

- 10 -

Sulfid- Selenpigmente, Carbonatpigmente, Chromat-, Chromat-Molybdat-Mischphasenpigmente, Komplexsalzpigmente und Silikatpigmente.

Die Polymerkomponente im Beschriftungsmedium ist ein wesentlicher Bestandteil des Mediums und kann z. B. aus niedrig schmelzenden Polymeren bestehen, wie z.B. aus Polyestern, Polycarbonaten, Polyolefinen, Polystyrol, Polyimiden, Polyamiden, Polyacetalen sowie Copolymeren aus den genannten Polymeren, und Terpolymeren aus Vinylchlorid, Dicarbonsäureestern und Vinylacetat oder Hydroxyl-/Methylacrylat oder deren Gemische. Die Polymerkomponente kann im Beschriftungsmedium gelöst oder/und ungelöst als feines Pulver vorliegen. Die Partikelgrößen betragen vorzugsweise 10 nm - 100 µm, insbesondere 100 nm - 50 µm und ganz besonders bevorzugt 500 nm - 15 µm.

Es kann auch ein Gemisch unterschiedlicher Polymerkomponenten oder -partikeln eingesetzt werden, wobei sich sowohl die Partikelgrößen als auch die chemische Zusammensetzung unterscheiden können.

Wahlweise können auch anorganische feinteilige Pulver, wie hochdisperse Kieselsäure oder Titanoxid, zugesetzt werden, um ein exaktes Herauslösen der Beschriftung oder Markierung aus dem Beschriftungsmedium (hier aus der Polymermatrix) zu garantieren.

Das Beschriftungsmedium enthält vorzugsweise 20 - 90 Gew.%, insbesondere 40 - 60 Gew.%, und ganz besonders bevorzugt 40 - 90 Gew.% an Polymerkomponente bezogen auf die Gesamtmasse Polymerkomponente + Farbmittel + Binder.

Vorzugsweise ist das Verhältnis Polymerkomponente / Farbmittel 80 : 1 - 1 : 1, insbesondere 50 : 1 - 2 : 1, ganz besonders bevorzugt 20 : 1 - 5 : 1.

Vorzugsweise ist das Verhältnis Polymerkomponente / Energieabsorber 70 : 1 - 1 : 1, insbesondere 40 : 1 - 2 : 1, ganz besonders bevorzugt 20 : 1 - 3 : 1.

35

Als weitere Komponente enthält das Beschriftungsmedium ein Bindemittel. Das Bindemittel ermöglicht einen homogenen Auftrag der Beschriftungsschicht (3) auf die Trägerschicht (1) oder auf einen Träger, wie z. B. Glas, Kunststoff.

5 Alle dem Fachmann bekannten Bindemittel sind geeignet, insbesondere Cellulose, Cellulosederivate, wie z. B. Cellulosenitrat, Celluloseacetat, hydrolisierte/acetalisierte Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Polyacrylate wie auch Copolymere aus Ethylen/ Ethylenacrylat, Polyvinylbutyrale, Epoxidharze, Polyester, Polyisobutylene, Polyamide.

10 Je nach Kunststofftyp können zur Beschriftung/Markierung alle dem Fachmann bekannten Laser eingesetzt werden. Die Laserparameter sind von der jeweiligen Anwendung abhängig und vom Fachmann leicht zu ermitteln.

15 Die Beschriftung mit dem Laser erfolgt derart, dass der Probenkörper in den Strahlengang eines gepulsten Lasers, vorzugsweise eines CO₂- oder Nd:YAG- bzw. Nd:YVO₄-Lasers gebracht wird. Ferner ist eine Beschriftung mit einem Excimer-Laser, z. B. über eine Maskentechnik, möglich. Jedoch
20 sind auch mit anderen herkömmlichen Lasertypen, die eine Wellenlänge in einem Bereich hoher Absorption der verwendeten laserlichtabsorbierenden Substanz aufweisen, die gewünschten Ergebnisse zu erzielen. Die erhaltene Markierung wird durch die Bestrahlungszeit (bzw. Pulszahl bei Pulslasern) und Bestrahlungsleistung des Lasers (Pulsleistungsdichte bei
25 Pulslasern) sowie des verwendeten Kunststoffsystems bzw. Lacksystems bestimmt. Die Leistung der verwendeten Laser hängt von der jeweiligen Anwendung ab und kann im Einzelfall vom Fachmann ohne weiteres ermittelt werden.

30 Der verwendete Laser hat im allgemeinen eine Wellenlänge im Bereich von 157 nm bis 10,6 µm, vorzugsweise im Bereich von 532 nm bis 10,6 µm. Beispielsweise seien hier CO₂-Laser (10,6 µm) und Nd:YAG- und Nd:YVO₄-Laser (1064 bzw. 532 nm) oder gepulste UV-Laser erwähnt. Die Excimerlaser weisen folgende Wellenlängen auf: F₂-Excimerlaser (157
35 nm), ArF-Excimerlaser (193 nm), KrCl-Excimerlaser (222 nm), KrF-

- 12 -

Excimerlaser (248 nm), XeCl-Excimer-laser (308 nm), XeF-Excimerlaser (351 nm), frequenzvervielfachte Nd:YAG-Laser mit Wellenlängen von 355 nm (frequenzverdreifacht) oder 265 nm (frequenzvervierfacht). Besonders bevorzugt werden Nd:YAG- und YVO₄- Laser (1064 bzw. 532 nm) und CO₂-Laser eingesetzt.

5

Bei der Verwendung von gepulsten Lasern liegt die Pulsfrequenz im allgemeinen im Bereich von 1 bis 100 kHz. Entsprechende Laser, die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können, sind kommerziell erhältlich.

10

Vorzugsweise wird ein YAG-Laser, YVO₄-Laser, bzw. CO₂-Laser in unterschiedlichen Laserwellenlängen, 1064 nm bzw. 808 - 980 nm, verwendet. Die Kennzeichnung ist sowohl im cw- als auch im Pulsbetrieb möglich. Das geeignete Leistungsspektrum des Beschriftungslasers umfasst 2 bis 300 Watt, die Pulsfrequenz liegt im Bereich von 1 bis 200 kHz.

15

20

Die erfindungsgemäßen Beschriftungen von Kunststoffen können überall dort Anwendung finden, wo Kunststoffe bisher mit Druck-, Präge- oder Gravierv Verfahren markiert oder beschriftet wurden oder überall dort, wo bisher überhaupt keine oder keine farbechte und permanente Beschriftung/Markierung oder nur eine Beschriftung/Markierung unter Verwendung von lasersensitiven Pigmenten im Kunststoff selbst möglich war. Die Vorteile der erfindungsgemäßen Kennzeichnungsart sind dabei die Farbechtheit, Permanenz und Flexibilität/Individualität, d.h. die Kennzeichnung erfolgt ohne Maske, Klischee- oder Stempelvorgabe.

25

Es können Kunststoffe jeglicher Art und Form, z. B.

30

- in der Verpackungsindustrie (Chargennummer, Haltbarkeitsdaten, Hinweise)
- im Sicherheitsbereich (fälschungssichere Codierung und Kennzeichnung)

35

- 13 -

- in der Kraftfahrzeug- und Flugzeugindustrie (Kabel, Stecker, Schalter, Behälter, Funktionsteile, Schläuche, Deckel, Griffe, Hebel etc.)
- in der Medizintechnik (Geräte, Instrumente, Implantate)
- in der Landwirtschaft (Tierkennzeichnung)
- 5 • in der Elektrotechnik/Elektronik (Kabel, Stecker, Schalter, Funktionsteile, Typen-, Leistungsschilder)
- im dekorativen Bereich (Logos, Typenbezeichnung für Geräte aller Art, Behälter, Spielzeug, Werkzeug, individuelle Markierungen).

10 markiert und beschriftet werden.

Gegenstand der Erfindung sind auch Kunststoffe, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren farbig markiert oder beschriftet worden sind.

15 Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern ohne sie jedoch zu begrenzen.

20 Ausführungsbeispiele

Beispiel 1: Herstellung einer Energieabsorberschicht (2)

18,5 g Ethylacetat

25 1,5 g PVB (Polyvinylbutyral, Pioloform®, Fa. Wacker-Chemie)

3-5 g Sn(Sb)O_2 (d_{50} Wert < 1,1 μm) (Fa. Du Pont)

30 Polyvinylbutyral wird im vorgelegten Lösungsmittel Ethylacetat gelöst und gut verrührt. Anschließend wird der Energieabsorber Sn(Sb)O_2 eingerührt und eine homogene Paste hergestellt. Die Menge an Energieabsorber ist von der Energieabsorption des Farbmittels abhängig und auf dieses einzustellen.

35 Die Paste wird mit einem 30 μm Rakel auf eine Polyesterfolie mit einer Foliendicke von 5 - 250 μm , bevorzugt 23 μm , aufgezogen und getrocknet.

- 14 -

Die heiße Laminierung kann z.B. mit einer PE (Polyethylen-)beschichteten Polypropylenfolie (Waloten®-Folie der Fa. Pütz) bei ca. 140 °C erfolgen.

Beispiel 2: Herstellung einer Energieabsorberschicht (2)

- 5 18,5 g Ethylacetat
 1,5 g PVB (Polyvinylbutyral, Pioloform®, Fa. Wacker-Chemie)
 2,0 g Gasruß (d₅₀ Wert < 17 nm) (Spezialschwarz 6 der Fa. Degussa)

10 Die Verarbeitung erfolgt wie in Ausführungsbeispiel 1. Als Absorber wird Gasruß eingesetzt.

15 Die Paste wird mit einem 90 µm Rakel auf Polyesterfolien mit einer Foliendicke von 5 - 250 µm aufgezogen und getrocknet. Auf die Absorberschicht kann eine weitere Polyesterfolie oder Polypropylenfolie durch heißes Laminieren aufgebracht (wie in Ausführungsbeispiel 1 beschrieben) werden.

Beispiel 3: Herstellung einer Energieabsorberschicht (2)

- 20 20 g Masterblend 50 (Fa. SICPA-AARBERG AG)
 1 g Iridin® Lazerflair 825 (Teilchengröße < 20 µm) (Fa. Merck KGaA)
 10 g Ethylacetat/Ethanol (1:1)

25 Der Absorber Iridin® Lazerflair 825 wird in das Masterblend 50 schonend eingetragen und im Tiefdruck auf eine Polyesterfolie mit einer Foliendicke von 5 - 250 µm, bevorzugt 23 µm, gedruckt. Mit dem Lösungsmittelgemisch Ethylacetat/Ethanol kann die gewünschte Viskosität eingestellt werden. Das Auftragsgewicht beträgt 0,5 - 1 g/cm².

30 Beispiel 4: Herstellung einer Trägerschicht mit Energieabsorber

35 Die Herstellung einer Trägerschicht aus Polyester, die bereits Energieabsorber enthält, erfolgt durch Zugabe von 300 g Sn(Sb)O₂ der Partikelgröße <1 µm (Fa. Du Pont) zum Polyester-Masterbatch (10 kg). Anschließend werden Folien mit einer Schichtdicke von 5 - 200 µm

hergestellt. Die fertige Folie enthält je nach Schichtdicke 0,05 - 10 Gew.% an Energieabsorber.

Beispiel 5: Herstellung eines polymerhaltigen Beschriftungsmediums (3)

| | | |
|---|------|---|
| 5 | 20 g | Ethylacetat |
| | 2 g | Nitrocellulose |
| | 6 g | Polypropylen-Pulver ($d_{50} < 50 \mu\text{m}$) (z.B. Coathylene PB 0580, Fa. DuPont) |

0,2 g Cu-Phthalocyanin

10

Die Nitrocellulose wird im vorgelegten Lösungsmittel Ethylacetat gelöst und gut verrührt. Anschließend wird das Polypropylenpulver und das Farbmittel Kupferphthalocyanin eingerührt und eine homogene Paste hergestellt.

15

Die Paste wird mit einem 90 µm Rakel auf Polyesterfolien mit einer Foliendicke von 5 - 250 µm aufgezogen und getrocknet.

Beispiel 6: Herstellung eines polymerhaltigen Beschriftungsmediums (3)

20

| | |
|------|---|
| 20 g | Ethylacetat |
| 2 g | Nitrocellulose |
| 6 g | Polypropylen-Pulver ($d_{50} < 50 \mu\text{m}$) (z.B. Coathylene PB 0580, Fa. DuPont) |

25 0,2 g Titanoxid

Die Verarbeitung erfolgt analog Beispiel 5. Als Farbmittel wird Titanoxid eingesetzt.

30 Die Paste wird mit einem 90 µm Rakel auf Polyesterfolien mit einer Foliendicke von 5 - 250 µm aufgezogen und getrocknet.

35

- 16 -

Beispiel 7: Herstellung eines polymerhaltigen Beschriftungsmediums (3)

40 g Butylacetat
12 g Polypropylen-Pulver ($d_{50} < 50 \mu\text{m}$)
4 g Nitrocellulose
5 0,6 g Farbruß (FW 200, $d_{50} 13 \mu\text{m}$, Fa. Degussa)

Die Verarbeitung erfolgt analog Beispiel 5. Als Farbmittel wird Farbruß eingesetzt.

10 Die Paste wird mit einer Schichtdicke von $225 \mu\text{m}$ auf Polyesterfolien mit einer Foliendicke von $5 - 250 \mu\text{m}$ aufgezogen und getrocknet.

Beispiel 8: Herstellung eines polymerhaltigen Beschriftungsmediums (3)

40 g MEK (Methylethylketon)
15 22 g Toluol
8,5 g PVC ($T_g: 40-89^\circ\text{C}$)
2,5 g Ethylen-Vinylacetat-Terpolymer
20 g Farbmittel
6 g hochdisperse Kieselsäure

20 Die Verarbeitung erfolgt analog Beispiel 5. Als Farbmittel wird z.B. Titanoxid (Kronos 2220, 2222, 2063S, 2090, 2310, Fa. Kronos International, Inc.) oder Irgazin DPP Rot (Fa. Ciba Geigy) oder Sandoplast Blue (Fa. Clariant) eingesetzt.

Beispiel 9: Herstellung eines polymerhaltigen Beschriftungsmediums (3)

30 g MEK (Methylethylketon)
30 g Butylacetat
30 25 g Cyclohexanon
10 g PVC/PVA-Copolymer (85/15)
5 g PVB (Polyvinylbutyral)
10 g Farbmittel

35

- 17 -

Die Verarbeitung erfolgt analog Beispiel 5. Als Farbmittel wird z.B. Farbruß (FW-2 der Fa. Degussa, d_{50} 13 μm) eingesetzt.

Beispiel 10: Herstellung eines Multilayer-Beschriftungsbandes

- 5 Die Trägerfolie – Energieabsorberschicht (Beispiele 1-4) wird mit der Trägerfolie – Beschriftungsmedium (Beispiele 5-9) zusammengelegt und mit Hilfe eines Heiß-Laminiergerätes (Modell 647 der Fa. Erichson) zusammenlaminiert. Die beheizbare Walze wird hierbei auf eine Temperatur von 140 - 175 °C eingestellt. Nach dem Heiß-Laminieren sind
10 beide Folien fest miteinander verbunden.
Wird eine PE-beschichtete Polypolylenfolie (Waloten®-Folie der Fa. Pütz) wie in Beispiel 1 verwendet, kann die Kaschierung bei ca. 140 °C erfolgen.

Beispiel 11: Herstellung eines Multilayer-Beschriftungsbandes

- 15 Auf die Trägerfolie – Energieabsorberfolie (Beispiel 1-4) wird das Beschriftungsmedium (Beispiele 5-9) mit einer Schichtdicke von 225 μm aufgezogen und getrocknet.

20 Beispiel 12: Herstellung eines Multilayer-Beschriftungsbandes

- Auf eine PET-Folie (Dicke: 5, 12, 15, 19, 23, 25, 36, 50 μm) wird entsprechend Abbildung 2 beschriftungsseitig ein polymerhaltiges Beschriftungsmedium in einer Schichtdicke von 0,5-1,5 μm und laserseitig
25 eine Energieabsorberschicht in einer Schichtdicke von 0,7-1,5 μm aufgedruckt.

Beispiel 13: Markierungsversuche und -ergebnisse

- 30 Die Trägerschichtsysteme mit der Absorberschicht und dem Beschriftungsmedium (Abb. 1-4) werden für die permanente Markierung und Beschriftung von Kunststoffen unter Zuhilfenahme folgender Lasertypen eingesetzt:

35

- 18 -

a) Nd:YAG (cw-Betrieb)

12 Watt Laser Trumpf Laser

Nd-YAG (1064 und 532 nm)

Laserintensität: 10 - 90 %, cw-Betrieb

Geschwindigkeit: 100 - 1500 mm/s

5

b) Nd:YVO₄ Laser (cw-Betrieb, gepulst)

16 Watt Laser Fa. Rofin Sinar

Nd-YVO₄ (1064 nm)

Laserintensität: 20-90 %, cw-Betrieb, gepulst

10 Pulsfrequenz: 10 - 100 kHz

Geschwindigkeit: 400 - 2000 mm/s

c) Nd:YAG Laser (gepulst)

60 Watt Laser Fa. Baasel

15 Nd-YAG (1064 nm)

Lampenstrom 16 A, Puls-Betrieb

Pulsfrequenz: 20000 Hz

Geschwindigkeit: 200 mm/s

Wobblersfrequenz: 16 Hz

20 Pulsdauer: 0,05 ms

Im Vergleich zu den Markierungen im cw-Betrieb zeichnen sich die farbigen Beschriftungen und Markierungen im Pulsbetrieb durch eine

- 25 - höhere Kantenschärfe
- glattere Oberfläche an den markierten Stellen
aus.

30

35

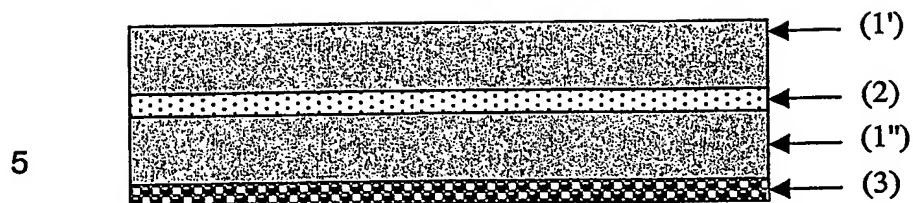
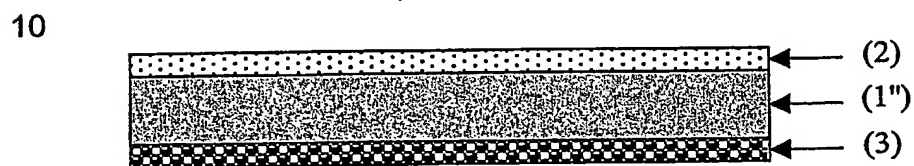
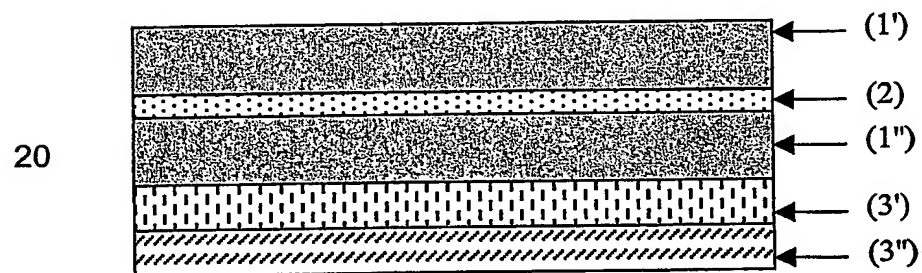
Patentansprüche

1. Verfahren zur permanenten und abriebfesten farbigen Beschriftung oder Markierung von Kunststoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Schichtsystem verwendet, welches aus zwei übereinanderliegenden, mit einer Trägerfolie getrennte Schichten besteht, wobei die erste Schicht aus Kunststoff besteht, der einen Energieabsorber intrinsisch oder als Schicht enthält und die zweite auf eine Trägerfolie aufgebrachte Schicht als Beschriftungsmedium dient, enthaltend Farbmittel und Polymerkomponente, wobei die Polymerkomponente unter Einwirkung von Laserlicht bei der Beschriftung/Markierung mit der Kunststoffoberfläche verschweißt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Schicht sich aus einer oder mehreren Trägerschichten zusammensetzt und der Energieabsorber sich auf oder zwischen diesen Trägerschichten befindet.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Energieabsorber ausgewählt ist aus der Gruppe Kohlenstoff, Metalloxide, Silikate, SiO₂-Plättchen, mit Metalloxiden beschichtete Glimmer und/oder SiO₂-Plättchen, leitfähige Pigmente, Sulfide, Phosphate, BiOCl, Anthracen, Perylene, Rylene, Pentaerythrit oder deren Gemische.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Kunststoffschicht 0,01 - 20 Gew. % an Energieabsorber enthält.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschriftungsmedium im wesentlichen aus einem Bindemittel, Farbmitteln, Polymerkomponente und gegebenenfalls Additiven besteht.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittel ausgewählt ist aus der Gruppe Cellulose, Cellulosederivate, Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Polyacrylate, Polymethacrylate,

- 20 -

Expoxidharze, Polyester, Polyether, Polyisobutylen, Polyamid, Polyvinylbutyrale und deren Gemische.

- 5 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschriftungsmedium die Polymerkomponente in gelöster und/oder in Partikelform in Mengen von 30 - 90 Gew.% enthält.
- 10 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerkomponente in Partikelform Partikelgrößen von 10 nm - 100 µm aufweist.
- 15 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerkomponente aus Polyestern, Polycarbonaten, Polyolefinen, Polystyrol, Polyimiden, Polyamiden, Polyacetalen sowie Copolymeren aus den genannten Polymeren, und Terpolymeren aus Vinylchlorid, Dicarbonsäureestern und Vinylacetat oder Hydroxyl-/Methylacrylat oder deren Gemischen besteht.
- 20 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschriftungsmedium organische und/oder anorganische Farbmittel enthält.
- 25 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschriftungsmedium 0,1 - 30 Gew.% an Farbmitteln bezogen auf den Polymerkomponenten-Anteil enthält.
- 30 12. Kunststoffe, die nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1 lasermarkiert oder laserbeschriftet sind.
- 35

Abbildungen:Abbildung 1Abbildung 2Abbildung 3Abbildung 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/011583

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B41M5/38 B41M5/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B41M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 24, 11 May 2001 (2001-05-11) & JP 2001 199170 A (KONICA CORP), 24 July 2001 (2001-07-24) | 12 |
| A | abstract | 1 |
| X | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 373 (M-861), 18 August 1989 (1989-08-18) & JP 01 127381 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD), 19 May 1989 (1989-05-19) | 12 |
| A | abstract | 1 |
| | ----- -/- | |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 February 2005

Date of mailing of the international search report

17/02/2005

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Markham, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/011583

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 008, no. 267 (M-343), 7 December 1984 (1984-12-07) & JP 59 138493 A (RICOH KK), 8 August 1984 (1984-08-08) abstract | 1, 12 |
| X | ----- DE 199 42 316 A1 (POESL, RUDOLF) 8 March 2001 (2001-03-08) cited in the application claims column 1, line 12 - line 33 ----- | 12 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/011583

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| JP 2001199170 | A | 24-07-2001 | NONE |
| JP 01127381 | A | 19-05-1989 | NONE |
| JP 59138493 | A | 08-08-1984 | NONE |
| DE 19942316 | A1 | 08-03-2001 | NONE |

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B41M5/38 B41M5/40

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B41M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2000, Nr. 24, 11. Mai 2001 (2001-05-11) & JP 2001 199170 A (KONICA CORP), 24. Juli 2001 (2001-07-24) | 12 |
| A | Zusammenfassung | 1 |
| X | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 013, Nr. 373 (M-861), 18. August 1989 (1989-08-18) & JP 01 127381 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD), 19. Mai 1989 (1989-05-19) | 12 |
| A | Zusammenfassung | 1 |
| | ----- -/-- | |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. Februar 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

17/02/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Markham, R

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|--|--------------------|
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 008, Nr. 267 (M-343), 7. Dezember 1984 (1984-12-07) & JP 59 138493 A (RICOH KK), 8. August 1984 (1984-08-08) Zusammenfassung ----- | 1,12 |
| X | DE 199 42 316 A1 (POESL, RUDOLF) 8. März 2001 (2001-03-08) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche Spalte 1, Zeile 12 - Zeile 33 ----- | 12 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/011583

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|----|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| JP 2001199170 | A | 24-07-2001 | KEINE | |
| JP 01127381 | A | 19-05-1989 | KEINE | |
| JP 59138493 | A | 08-08-1984 | KEINE | |
| DE 19942316 | A1 | 08-03-2001 | KEINE | |